

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 768 947

②1 N° d'enregistrement national : 97 12084

⑤1 Int Cl⁶ : B 05 D 5/08, B 05 D 1/18, C 09 D 183/10

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 29.09.97.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 02.04.99 Bulletin 99/13.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : GAZ DE FRANCE ETABLISS PUBLIC
A CARACT IND ET COMMERC — FR.

⑦2 Inventeur(s) : MOSTEFAI MALIK, SHANAHAN
MARTIN E R, MESLIF ALAIN et FAYET FLORENCE.

⑦3 Titulaire(s) :

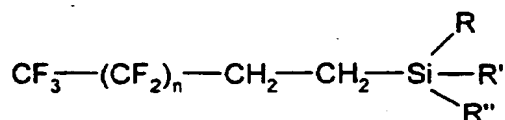
⑦4 Mandataire(s) : CABINET BEAU DE LOMENIE.

⑤4 TRAITEMENT DE SURFACE POUR GENERER UN REVETEMENT FLUOROALKYLSILANE, ANTI-ADHERENT,
STABLE THERMIQUEMENT - SUBSTRAT TRAITE.

⑤7 La présente invention a pour objet un procédé de trai-
tement de surface d'un substrat par au moins un fluoroalk-
ylsilane, destiné à déposer sur au moins une partie de la
surface dudit substrat un revêtement anti-adhérent, ainsi
que ledit substrat traité.

Ledit procédé comprend la réaction d'au moins une par-
tie de ladite surface dudit substrat avec, conjointement :

- au moins un premier composé du type fluoroalkylsilane
de formule (I) :



et

- au moins un second composé choisi parmi :
+ ceux de formule (II) :



+ SiO₂;
+ TiO₂;
+ ZrO₂;
et + Al₂O₃.

FR 2 768 947 - A1



La réaction (dépôt par trempage) peut avantageusement être mise en oeuvre en présence de certaines molécules comme des alcoxysilanes (du type $\text{Si}(\text{OAlk})_4$ avec Alk, groupes alkyles comportant de 1 à 4 atomes de carbone), des alkylalcoxysilanes (du type $\text{Si}(\text{OAlk})_a (\text{Alk}')_b$ avec Alk et Alk', groupes alkyles comportant de 1 à 4 atomes de carbone, identiques ou différents et a et b, entiers compris entre 1 et 3 tels que $a + b = 4$) ou le tétrachlorosilane (SiCl_4) pour rendre

le substrat plus hydrophile et accroître la résistance à l'abrasion des monocouches greffées.

Cependant cette méthode présente au moins deux inconvénients. Tout d'abord, les fluoroalkylsilanes utilisés généralement sont des trichlorofluorosilanes (EP-A-0 493 747 ; EP-A- 0 629 673 ; EP-A-0 525 598 et EP-A-0 547 550), qui libèrent, pour la production in situ de silanols, de l'acide chlorhydrique, lors de l'étape de dépôt des monocouches. Cet acide chlorhydrique peut être préjudiciable à la fois pour les surfaces traitées comme pour les contenants du milieu réactif. De plus, les solvants utilisés sont, comme indiqué ci-dessus, des solvants halogénés (CCl₄, CHCl₃), des hydrocarbures ou encore des solvants aromatiques (toluène) ... solvants dont la nature est susceptible de présenter des risques pour la santé et pour l'environnement. Par ailleurs, si la résistance à l'abrasion des monocouches ainsi déposées selon l'art antérieur est généralement vérifiée, aucune indication sur une quelconque résistance aux températures élevées n'a été, selon ledit art antérieur, mentionnée.

La Demanderesse, consciente des problèmes rappelés ci-dessus - problèmes rencontrés lors de la production de revêtements fluoroalkylsilane - s'est tout particulièrement intéressé au problème technique de la résistance en température desdits revêtements. Elle a plus précisément développé son activité innovatrice dans le contexte du nettoyage délicat des éléments de cuisson domestiques (telles les enceintes de four, les casseroles, les tables de cuisson, les chapeaux de brûleurs ...) . En effet, ces éléments sont au cours de leurs utilisations, portés et souillés à des températures pouvant aller jusqu'à 280°C. A de telles températures, il se développe entre la surface desdits éléments et les salissures carbonisées une très forte adhérence ... La Demanderesse a souhaité en fait mettre au point des revêtements de surface fluoroalkylsilane qui présentent donc une forte résistance à l'abrasion alliée à une forte résistance thermique. Selon une variante particulièrement avantageuse de l'invention, elle propose d'obtenir de tels revêtements dans des conditions où les inconvénients exposés ci-dessus ne se manifestent pas ; i.e. sans production d'acide chlorhydrique et sans intervention de solvants du type mentionné.

Le contexte de l'invention est donc, de façon toute naturelle, celui des éléments de cuisson évoqué ci-dessus mais, en aucune façon, l'invention n'est limitée à un tel contexte, dans la mesure notamment de l'adage selon lequel : « qui

peut le plus, peut le moins ». La mise en oeuvre du procédé de l'invention, pour générer des revêtements fluoroalkylsilane particuliers, est donc avantageuse, dans tous les contextes listés ci-après, de façon nullement limitative :

- éléments de cuisson domestiques et industriels ;
- 5 - pièces mécaniques (pièces de moteurs, de photocopieurs ...) soumises à une contrainte thermique (le revêtement de l'invention lubrifie de telles pièces) ;
- canalisations, tuyauteries pour l'écoulement de tout type de fluides plus ou moins chauds ;
- pare-brise de véhicules, rétroviseurs, vitres ;
- 10 - coques de navire ;
- vêtements type anoraks et imperméables ;
- parapluies ;
- accessoires de sport : ski, planches à voile, surfs de mer et de neige ...
- instrumentation et matériel biomédical : tubulures, seringues ...
- 15 - instrumentation et matériel chimique : vaisselle, appareils de distillation, de chromatographie (y compris en phase gazeuse inverse où des températures élevées peuvent être atteintes) ...
- moules pour toutes applications, filets à pain ;
- matériaux de construction ;
- 20 - radiateurs, bouilloires, thermos ;
- papier anti-adhérents : intercalaires entre transparents, par exemple ;
- coutellerie, lames de rasoirs.

Selon son principal objet, l'invention concerne donc un procédé original pour générer à la surface d'un substrat un revêtement anti-adhérent, stable thermiquement, du type fluoroalkylsilane. Selon ledit procédé, la surface à traiter est mise à réagir, de façon caractéristique, conjointement avec deux types de composés :

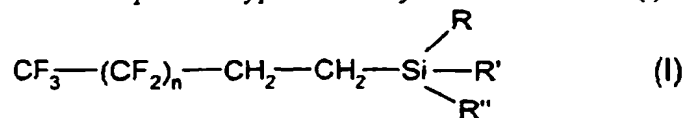
- avec, d'une part, un fluoroalkylsilane d'un type particulier ; et
- avec, d'autre part, un agent renforçant.

30 Cette double sélection des composés intervenants a permis d'obtenir, de façon surprenante, des résultats particulièrement intéressants en terme de résistance en température, résistance à l'abrasion et facilité de nettoyage du revêtement généré.

On précise ci-après ladite double sélection.

Selon le procédé de l'invention, pour générer le revêtement performant, on met donc à réagir la surface du substrat à traiter (au moins une partie de celle-ci) avec, conjointement :

- au moins un premier composé du type fluoroalkylsilane de formule (I) :



5

dans laquelle

- n est un entier compris entre 2 et 15, avantageusement compris entre 5 et 15 ;
- R, R', R'', identiques ou différents, représentent indépendamment un atome de chlore, un groupe alkyle, un groupe Oalkyle (alcoxy) ou un groupe OCOalkyle (notamment acétoxy), le terme alkyle désignant un groupe alkyle qui comporte de 1 à 3 atomes de carbone ; étant précisé que lorsque l'un desdits R, R', R'' représente un atome de chlore, les deux autres représentent indépendamment soit un atome de chlore, soit un groupe alkyle ; R, R', R'', identiques ou différents, représentant avantageusement indépendamment un groupe alkyle, Oalkyle, OCOalkyle, tel que défini ci-dessus ;

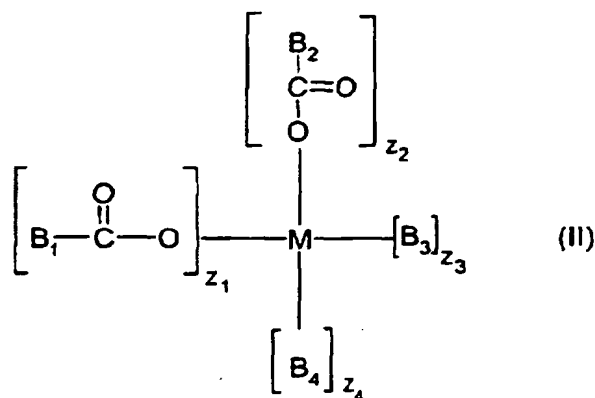
10

15

et

- au moins un second composé choisi parmi :

+ ceux de formule (II) :



20 dans laquelle

- M = Si, Ti, Zr ou Al,

- B_1, B_2, B_3, B_4 , identiques ou différents, représentent indépendamment un groupe méthyle ou un groupe éthyle ; avantageusement un groupe méthyle ;
- z_1, z_2, z_3 et z_4 sont des entiers compris entre 0 et 4 tels que leur somme est égale à la valence de M et que $z_1 + z_2 \geq 2$;

5 + SiO_2 ;
 + TiO_2 ;
 + ZrO_2 ;
 et + Al_2O_3 .

Lesdits premiers et seconds composés sont des produits commerciaux ou sont susceptibles d'être obtenus par des procédés de synthèse familiers à l'homme du métier.

Le(s)dit(s) premier(s) composé(s) intervenant(s) répond(ent) donc à la formule (I). Dans cette formule, n, R, R' et R'' sont tels que définis ci-dessus.

En référence à n , on peut préciser que les valeurs $n = 5$ et $n = 7$ ou 9 sont particulièrement préférées.

En référence à R, R', R'' , on rappelle que les valeurs alkyle, Oalkyle, OCOalkyle sont préférées dans la mesure où la présence de chlore induit la libération d'acide chlorhydrique et où, avec certains composés chlorés, on peut par ailleurs rencontrer des problèmes de stabilité. L'intervention desdits composés chlorés de formule (I), non préférés, n'est toutefois pas exclue du cadre de l'invention. On préfère particulièrement, en référence à R, R', R'' , les valeurs alcoxy (Oalkyle) (notamment $R = R' = R'' =$ le même ($\text{C}_1\text{-C}_3$) alcoxy) et tout particulièrement la valeur éthoxy. En effet, la libération d'éthanol, lors de l'hydrolyse desdits composés de formule (I) dans laquelle $R = R' = R'' = \text{OC}_2\text{H}_5$ est particulièrement aisée à gérer.

Ainsi, le procédé de l'invention est-il, de manière particulièrement avantageuse, mis en oeuvre avec les composés de formule (I) ci-après :

- le (tridécafluoro-1,1,2,2-tétrahydrooctyl)triéthoxysilane (FTS) (composé de formule (I) dans laquelle $n = 5$ et $R = R' = R'' = \text{OC}_2\text{H}_5$) ; et
 - 30 - l'(heptadécafluoro-1,1,2,2-tétrahydrodécyl)triéthoxysilane (composé de formule (I) dans laquelle $n = 7$ et $R = R' = R'' = \text{OC}_2\text{H}_5$) ;
- composés, relativement stables, et dont l'hydrolyse ne libère pas d'acide chlorhydrique. On note toutefois que les solutions de FTS sont sensibles à l'air. Des précautions s'imposent lors de leur manipulation.

Au cours de la réaction mise en oeuvre, de manière générale, lesdits composés de formule (I) subissent, de façon connue en soi, une solvolysé (hydrolyse) qui génère des silanols. Lesdits silanols se condensent généralement, par l'intermédiaire de liaisons covalentes Si-O, pour donner des oligomères.

- 5 Lesdits silanols et oligomères correspondants réagissent alors avec la surface traitée, plus précisément avec les groupements hydroxyles de ladite surface pour former des liaisons hydrogène. Il y a ensuite, lors d'un traitement thermique ultérieur, formation de liaisons covalentes entre ladite surface et lesdits silanols. Ce mécanisme est connu en lui-même.

- 10 Le(s)dit(s) second(s) composé(s) intervenant(s) - agent renforçant - est(sont) un(des) composé(s) de formule (II) et/ou est(sont) choisi(s) parmi les oxydes de silice, de titane, de zirconium et d'aluminium. Ces composés ou agents renforçants peuvent exercer leur action de renfort de manière indépendante ou complémentaire. Ils interviennent directement au niveau des liaisons SiO- (point
15 d'attache du revêtement sur le substrat) et/ou à titre d'anti-oxydant.

A titre dudit second composé - agent renforçant -on préconise tout particulièrement l'intervention d'un composé de formule (II) ou du dioxyde de titane (TiO_2).

- 20 Le(s)dit(s) composé(s) de formule (II) intervien(nen)t dans la réaction selon un mécanisme du type rappelé ci-dessus. Sa(Leur) solvolysé (hydrolyse) ne génère pas de difficultés dans la mesure où elle libère de l'acide acétique et/ou de l'acide éthanoïque (et pas d'acide chlorhydrique). L'intervention des composés de formule (II) dans laquelle $M = \text{Si}$ (silanes) est préférée ; celle des composés de formule (II) dans laquelle $M = \text{Si}$ et $B_1 = B_2 = \text{CH}_3$ (acétoxysilanes) est
25 particulièrement préférée. On préconise tout particulièrement, dans le cadre de la mise en oeuvre d'une variante avantageuse de l'invention, l'intervention du méthyltriacétoxysilane (TAS) (composé de formule (II) dans laquelle $M = \text{Si}$, $B_1 = B_2 = B_3 = \text{CH}_3$, $z_1 + z_2 = 3$, $z_3 = 1$, $z_4 = 0$) ou celle du tétraacétoxysilane (composé de formule (II) dans laquelle $M = \text{Si}$, $B_1 = B_2 = \text{CH}_3$, $z_1 + z_2 = 4$, $z_3 = z_4 = 0$).

- 30 Comme rappelé ci-dessus, l'originalité du procédé de l'invention ne réside pas dans le mécanisme réactionnel mis en oeuvre (qui génère, de façon connue en soi, à la surface du substrat des revêtements d'une épaisseur de l'ordre de quelques dizaines d'angströms) mais dans la nature des partenaires de la réaction : premier(s) et second(s) composés, tels qu'identifiés ci-dessus (on

rappelle ici que l'on préfère, pour ce qui concerne le premier composé de formule (I) les valeurs R, R', R'' : alcoxy (Oalkyle) et pour ce qui concerne le second composé de formule (II) les valeurs B₁, B₂ : méthyl). L'intervention de ces deux types de partenaires dans le revêtement généré permet d'une part de diminuer
5 notablement l'adhérence des salissures à la surface traitée et d'autre part de conférer audit revêtement des résistances à l'abrasion et aux températures élevées intéressantes.

Dans le cadre d'une variante de mise en oeuvre du procédé de l'invention, variante particulièrement avantageuse, la surface du substrat à traiter
10 est mise à réagir, conjointement, avec le (tridécafluoro-1,1,2,2-tétrahydrooctyl)triéthoxysilane (FTS) (composé de formule (I)) et le méthyltriaacétoxysilane (TAS)(composé de formule (II)).

Pour ce qui concerne, en général, les quantités d'intervention desdits premier(s) et second(s) composés, on précise, de façon nullement limitative, ce
15 qui suit : - lesdits premier(s) composé(s) et second(s) composé(s) interviennent dans un rapport molaire premier(s) composé(s) - second(s) composé(s) compris entre 0,1 et 2, avantageusement entre 1 et 2 (on a vu en effet que plusieurs premiers et/ou seconds composés sont susceptibles d'intervenir en mélange) ;

20 - le(s)dit(s) premier(s) composé(s) intervien(nen)t à une concentration comprise entre 10⁻⁴ M et 5.10⁻¹ M, avantageusement comprise entre 10⁻³ M et 10⁻¹ M.

Dans le cadre du procédé de l'invention, lesdits premier(s) et second(s) composés peuvent être mis à réagir avec la surface du produit à traiter dans
25 différentes conditions.

On peut faire intervenir les réactifs sous forme de spray ; un gaz vecteur sous pression, tel l'azote, étant utilisé. On les fait généralement intervenir en solution dans un solvant. Ainsi, dans le cadre d'une variante avantageuse, le procédé de l'invention est-il mis en oeuvre par voie humide sur un substrat dont
30 la(les) surface(s) traitée(s) est(sont) hydrophile(s).

Dans le cadre de cette variante, ledit substrat est généralement, pour son traitement (de surface), plongé dans une solution fortement agitée qui renferme les réactifs.

L'état de la surface traitée - son caractère hydrophile - est important dans la mesure où il y va de la stabilité du revêtement déposé, de la reproductibilité du procédé. Ladite surface traitée est hydrophile dans la mesure où il s'agit là d'une de ses caractéristiques intrinsèques ou dans la mesure où elle a été rendue
5 hydrophile par un pré-traitement. Un tel pré-traitement (nettoyage généralement) est en soi connu. Il peut notamment être mis en oeuvre avec intervention d'ultrasons.

Les solutions de traitement de l'invention sont en principe réalisées avant la mise en oeuvre dudit traitement dans la mesure où il est avantageux de prévoir
10 l'hydrolyse, la solvolysé des premier(s) et éventuellement second(s) composés (de formule (II)) intervenants, avant l'introduction du substrat à traiter.

On peut préparer des solutions de traitement de l'invention (qui renferment au moins un premier et un second composé) avec les solvants utilisés selon l'art antérieur (avec d'autres types de réactifs) tels les solvants halogénés, les
15 hydrocarbures et les solvants aromatiques. On peut également préparer lesdites solutions de traitement avec d'autres solvants et ceci constitue un des avantages clés du procédé de l'invention. On peut en effet préparer lesdites solutions avec, à titre de solvant, un alcool ou un mélange hydroalcoolique. Ce type de solvant ne présente aucun danger pour la santé et pour l'environnement. Le procédé de
20 l'invention est donc particulièrement intéressant dans la mesure où il peut être mis en oeuvre en milieu solvant alcoolique ou hydroalcoolique.

Il est bien évidemment avantageusement mis en oeuvre dans de telles conditions, notamment en milieu éthanol ou en milieu éthanol-eau.

La solvolysé, en milieu alcoolique ou hydroalcoolique, est
25 avantageusement mise en oeuvre à un pH acide, avantageusement compris entre 4,5 et 5. Pour l'obtention d'un tel pH, on fait intervenir un acide, tel l'acide acétique. De telles conditions acides accélèrent ladite solvolysé.

Dans le cadre de la mise en oeuvre de cette variante avantageuse du procédé de l'invention - milieu solvant alcoolique ou hydroalcoolique, tamponné à
30 un pH acide, avantageusement compris entre 4,5 et 5 - on prévoit généralement de faire réagir les composés et la surface à traiter entre 15 min et 1 h.

Ledit traitement - réaction entre la surface du substrat à traiter et lesdits premier(s) et second(s) composés - est généralement suivi d'un traitement thermique. Ce traitement thermique, de façon connue en soi, est destiné d'une part

à ancrer solidement le revêtement sur la surface (il transforme les liaisons hydrogène en liaisons covalentes : liaisons siloxanes) et d'autre part à consolider ledit revêtement (des réactions de réticulation se développent en son sein). Ce traitement thermique comprend au moins un chauffage à une température supérieure ou égale à 220°C.

La Demanderesse a montré qu'il pouvait se révéler particulièrement avantageux de mettre en oeuvre ledit traitement thermique en deux étapes. Elle préconise tout particulièrement :

- un premier chauffage à une température supérieure ou égale à 220°C ;
- suivi d'
- un second chauffage à une température supérieure ou égale à 250°C.

Les revêtements obtenus dans ces conditions sont particulièrement performants ; en terme notamment de facilité de nettoyage.

Les substrats ainsi traités selon l'invention - réaction avec lesdits premier(s) et second(s) composés suivie d'un traitement thermique - sont généralement ensuite rincés. Ce rinçage (par exemple, à l'éthanol aux ultrasons) est destiné à les débarrasser de toute molécule ou oligomère, simplement physisorbé ou mal greffé. Après un tel rinçage, ils peuvent être séchés et stockés.

Lesdits substrats peuvent être de natures différentes. On peut, à ce propos, se référer, à la liste, non limitative, qui figure dans la partie introductive de la présente description. Il peut notamment s'agir d'éléments de fours (domestiques ou industriels), de chapeaux de brûleurs ou de tables de cuisson.

De tels substrats, traités selon l'invention, constituent un autre objet de la présente invention. Ils sont nouveaux dans la mesure où ils sont revêtus d'un revêtement d'un type nouveau et/ou dans la mesure où leur revêtement, d'un type nouveau ou pas, est accroché à leur surface de façon originale (a priori, par plus de liaisons).

L'invention est illustrée par les exemples ci-après.

Son intérêt ressort à la considération des figures annexées :

- Figure 1 indique la résistance thermique à 250°C de tôles émaillées : tôles témoins, tôles traitées selon l'invention ;
- Figure 2 indique la résistance thermique à 280°C de tôles émaillées : tôle témoin, tôles traitées selon l'invention.

Ces figures sont commentées dans le corps des exemples ci-après.

Le procédé de traitement de surface de l'invention a été mis en oeuvre à la température ambiante (20°C) sur des plaques de tôles émaillées ou d'acier inoxydable de 6 x 6 cm².

5 * Nettoyage des plaques :

Celui-ci est mis en oeuvre, à la température ambiante (20°C), aux ultrasons, successivement, dans des solutions de :

- Teepol® (30 minutes aux ultrasons), rinçage abondant à l'eau bidistillée ;
- 10 - eau bidistillée (30 minutes aux ultrasons), rinçage abondant à l'eau bidistillée, séchage à l'air comprimé ;
- acétone (30 minutes aux ultrasons), rinçage abondant à l'eau bidistillée, séchage à l'air comprimé ;
- éthanol (30 minutes aux ultrasons), rinçage abondant à l'éthanol.

15 Les plaques sont ensuite conservées dans une solution fraîche d'éthanol.

* Traitement des plaques :

Les caractéristiques des solutions de traitement sont les suivantes :

- solvant : un mélange éthanol-eau (95/5 v/v)
 pH : 4,7 (ajout d'acide acétique) ;
- 20 - agents de couplage : 0,021 M de (tridécafluoro-1,1,2,2-tétrahydrooctyl)-
 triéthoxysilane (FTS)
 +
 concentrations variables de méthyltriacétoxysilane
 (TAS) ;
- 25 - volume : 510 ml.

Ledit traitement est mis en oeuvre à la température ambiante (20°C).

Le TAS est introduit au moins 15 minutes avant les plaques ; le FTS est introduit au moins 10 minutes avant les plaques. Les solutions de traitement sont agitées vigoureusement avant l'introduction des plaques en leur sein. Lesdites
30 plaques sont introduites, encore mouillées.

Elles sont laissées à réagir, trempées dans lesdites solutions de traitement fortement agitées : 1 heure.

* Post-traitement des plaques :

Après réaction, les plaques sont rincées abondamment à l'éthanol puis placées dans une étuve à 220°C pendant au moins 30 minutes pour permettre la réticulation et la formation de liaisons siloxanes. A l'issue de ce premier
5 chauffage, lesdites plaques sont soumises à un second chauffage, dans une étuve à 250°C pendant au moins 30 minutes, de sorte que, notamment, ladite réticulation est complétée.

Les plaques, après ces deux chauffages successifs, sont rincées à l'éthanol aux ultrasons pour éliminer les molécules physisorbées ou mal greffées
10 ainsi que les oligomères. Les plaques sont ensuite séchées à l'air comprimé.

* Caractéristiques des plaques traitées . Stabilité thermique des couches greffées :

Les greffages, en tout état de cause leur homogénéité, ont été vérifiés par des mesures d'angles de contact (liquide sonde : eau distillée). L'angle de contact
15 mesuré pour les plaques traitées selon l'invention (par FTS + TAS) est de 110° environ.

La stabilité thermique des couches greffées selon l'invention sur des tôles émaillées a été testée à 250°C et 280°C.

Avant et après chaque essai, les plaques sont testées par mesure d'angles
20 de contact (liquide sonde : eau distillée). Il faut noter que ce test n'est pas quantitatif mais qualitatif seulement ; la quantité de FTS présente avant et après essai n'étant pas connue précisément . Il donne néanmoins une idée sur la stabilité des couches greffées.

25 - 250°C

On a testé :

- une tôle émaillée non traitée (nue) : témoin T₀ ;
- une tôle émaillée traitée par FTS seul (dans les mêmes conditions : 0,021 M de FTS) : témoin T ;
- 30 - des tôles émaillées traitées selon l'invention par des mélanges FTS-TAS dans différents rapports molaires :
 - . FTS-TAS : 1 - 0,1
 - . FTS-TAS : 1 - 1
 - . FTS-TAS : 1 - 10 ; avec toujours 0,021 M de FTS.

Les résultats obtenus (variation de l'angle de contact avec le temps d'exposition (en heures) à 250°C) sont montrés sur la figure 1, annexée.

Le traitement le plus efficace est celui utilisant FTS et TAS dans un rapport équimolaire. En effet, après 300 heures à 250°C, l'angle de contact est d'environ 105° dans le cas d'un rapport FTS-TAS 1-1 tandis qu'il est compris entre 72° et 80° dans les autres cas. Lorsqu'on utilise une plaque traitée uniquement par FTS (pas de TAS : témoin T), l'angle de contact chute de 105° à 80° après 1 heure d'exposition à 250°C. Après plus de 600 heures à 250°C, l'angle de contact pour un rapport équimolaire FTS-TAS est encore supérieur à 80° tandis qu'il est de 45° pour la tôle émaillée non traitée (témoin T₀). Ceci indique qu'il y a dégradation de la couche greffée mais les performances après plus de 600 heures d'exposition en matières d'anti-adhérence restent néanmoins supérieures à celles des tôles non traitées.

15 - 280°C

On a testé :

- une tôle émaillée non traitée (nue) : témoin T₀ ;
- des tôles émaillées traitées selon l'invention par des mélanges

FTS-TAS : 1-1 (équimolaire)

20

et

1-2 ; avec toujours 0,021 M de FTS.

Les résultats obtenus (variation de l'angle de contact (liquide sonde : eau distillée) avec le temps d'exposition (en heures) à 280°C) sont montrés sur la figure 2, annexée.

25 Ces résultats montrent que, pour chacun des rapports molaires FTS-TAS, la stabilité thermique est très bonne puisqu'après 500 heures à 280°C les angles de contact sont encore largement supérieurs à 100°. L'augmentation de l'angle de contact après 100 heures d'exposition à 280°C montre l'effet bénéfique d'un traitement thermique mis en oeuvre en plusieurs étapes distinctes.

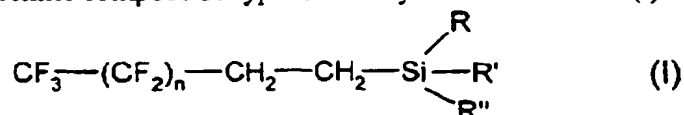
30 Si l'on considère qu'un four de cuisson est utilisé en moyenne 2 heures par semaine, la durée de vie de plaques de l'invention, traitées par FTS-TAS, à 280°C, est d'au moins 5 ans.

L'ensemble de ces résultats indique que le traitement de l'invention permet de greffer dans des conditions relativement simples des monocouches de FTS

présentant des propriétés très intéressantes en terme de résistance thermique notamment, également en termes de résistance à l'abrasion et de stabilité à l'air.

- Revendications -

1. Procédé de traitement de surface d'un substrat par au moins un fluoroalkylsilane, destiné à déposer sur au moins une partie de la surface dudit substrat un revêtement anti-adhérent, caractérisé en ce qu'il comprend la réaction d'au moins une partie de ladite surface dudit substrat avec, conjointement :
- au moins un premier composé du type fluoroalkylsilane de formule (I) :

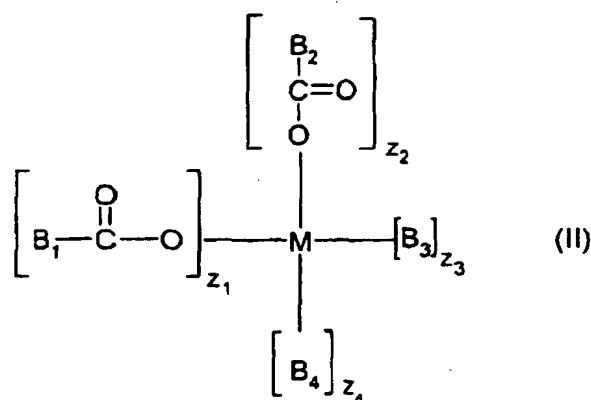


dans laquelle

- n est un entier compris entre 2 et 15, avantageusement compris entre 5 et 15 ;
- R, R', R'', identiques ou différents, représentent indépendamment un atome de chlore, un groupe alkyle, un groupe Oalkyle ou un groupe OCOalkyle, le terme alkyle désignant un groupe alkyle qui comporte de 1 à 3 atomes de carbone ; étant précisé que lorsque l'un desdits R, R', R'' représente un atome de chlore, les deux autres représentent indépendamment soit un atome de chlore, soit un groupe alkyle ; R, R', R'', identiques ou différents, représentant avantageusement indépendamment un groupe alkyle, Oalkyle, OCOalkyle, tel que défini ci-dessus ;
- et

- au moins un second composé choisi parmi :

- + ceux de formule (II) :



dans laquelle

- M = Si, Ti, Zr ou Al,
- B₁, B₂, B₃, B₄, identiques ou différents, représentent indépendamment un groupe méthyle ou un groupe éthyle ; avantageusement un groupe méthyle ;
- z₁, z₂, z₃ et z₄ sont des entiers compris entre 0 et 4 tels que leur somme est égale à la valence de M et que $z_1 + z_2 \geq 2$;

5

+ SiO₂ ;

+ TiO₂ ;

+ ZrO₂ ;

et + Al₂O₃.

10 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que lesdits premier(s) composé(s) et second(s) composé(s) interviennent dans un rapport molaire premier(s) composé(s) - second(s) composé(s) compris entre 0,1 et 2, avantageusement entre 1 et 2.

15 3. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que le(s)dit(s) premier(s) composé(s) intervien(nen)t à une concentration comprise entre 10⁻⁴ M et 5.10⁻¹ M, avantageusement comprise entre 10⁻³ M et 10⁻¹ M.

20 4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que ledit premier composé de formule (I) est le (tridécafluoro-1,1,2,2-tétrahydrooctyl)triéthoxysilane (FTS) ou l'(heptadécafluoro-1,1,2,2-tétrahydro-décyl)triéthoxysilane.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que ledit second composé est le méthyltriacétoxysilane (TAS) ou le tétraacétoxysilane.

25 6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'au moins une partie de la surface dudit substrat est mise à réagir, conjointement, avec le (tridécafluoro-1,1,2,2-tétrahydrooctyl)triéthoxysilane (FTS) et le méthyl-triacétoxysilane (TAS).

30 7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce qu'il est mis en oeuvre par voie humide sur un substrat dont la(les) surface(s) traitée(s) est(sont) hydrophile(s).

8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce qu'il est mis en oeuvre en milieu solvant alcoolique ou hydroalcoolique, avantageusement en milieu éthanol-eau.

9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce qu'il est mis en oeuvre à un pH acide, avantageusement compris entre 4,5 et 5, en présence d'au moins un acide consistant avantageusement en l'acide acétique.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que la surface mise à réagir est ensuite traitée thermiquement ; le traitement thermique mis en oeuvre comprenant au moins un chauffage à une température supérieure ou égale à 220°C.

11. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que ledit traitement thermique comprend un premier chauffage à une température supérieure ou égale à 220°C et un second chauffage à une température supérieure ou égale à 250°C.

12. Substrat, présentant sur au moins une partie de sa surface, un revêtement anti-adhérent stable thermiquement du type fluoroalkylsilane, susceptible d'être obtenu par le procédé de traitement de surface selon l'une quelconque des revendications précédentes.

13. Substrat selon la revendication 12, caractérisé en ce qu'il consiste en un élément de four, un chapeau de brûleur ou une table de cuisson.

1/1

FIG.1

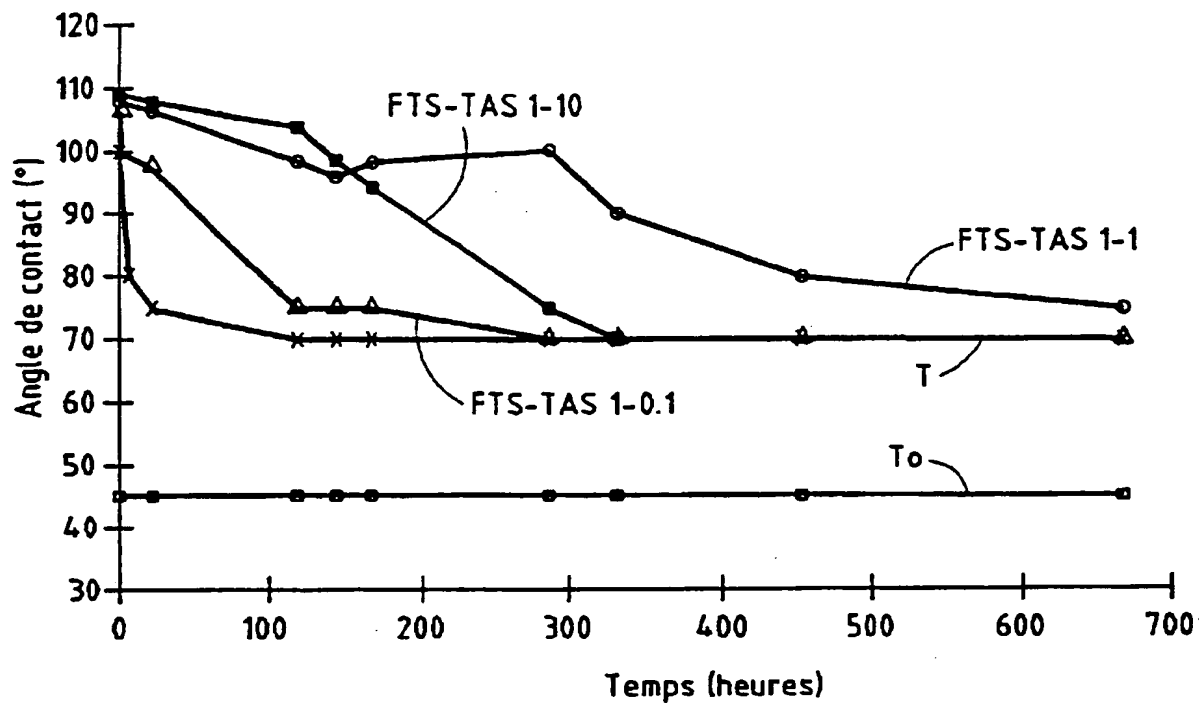
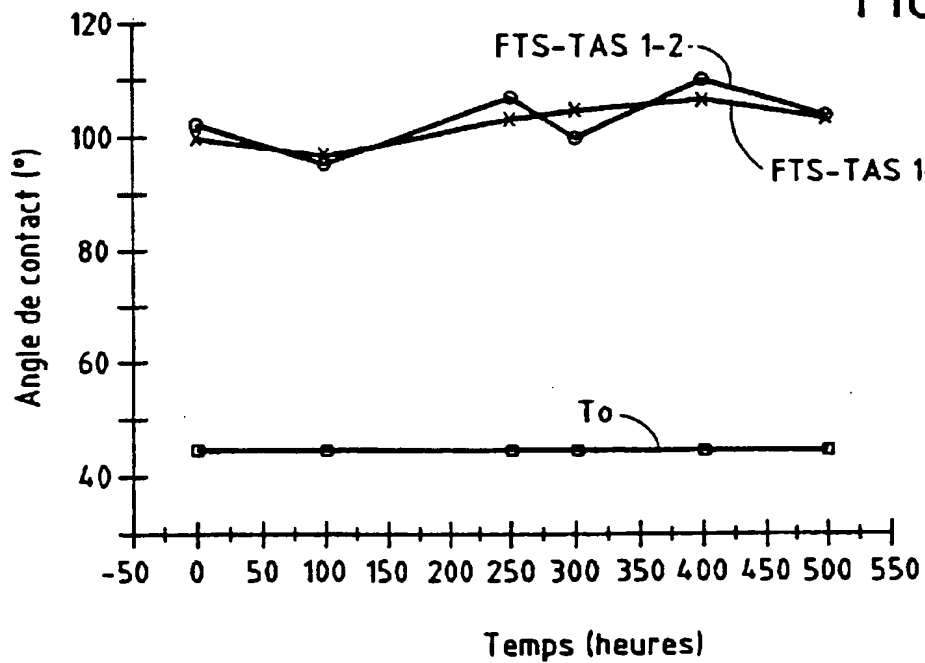


FIG.2



REPUBLIQUE FRANÇAISE

2768947

INSTITUT NATIONAL

de la

PROPRIETE INDUSTRIELLE

**RAPPORT DE RECHERCHE
PRELIMINAIRE**

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 549550

FR 9712084

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
A	EP 0 748 659 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD) 18 décembre 1996 * le document en entier * -----	1,12
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.6)
		B05D
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
10 juin 1998		Brothier, J-A
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou schéma-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>		

EPO FORM 1520 (03/82) (P04C13)